

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L8: Entry 1 of 1

File: JPAB

Jun 30, 2000

PUB-NO: JP02000181069A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000181069 A

TITLE: PHOTSENSITIVE POLYSILAZANE COMPOSITION AND FORMING METHOD OF PATTERNED POLYSILAZANE FILM

PUBN-DATE: June 30, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAGAHARA, TATSUROMATSUO, HIDEKIAOKI, TOMOKOYAMADA, KAZUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TONEN CORP

APPL-NO: JP11283106

APPL-DATE: October 4, 1999

INT-CL (IPC): G03 F 7/075; C08 K 5/14; C08 L 83/16; G03 F 7/004; G03 F 7/039; H01 L 21/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive polysilazane composition which can form a film, especially which enables micropatterning process with light and which can be used as a positive resist by incorporating polysilazane and a photoacid producing agent.

SOLUTION: This photosensitive polysilazane composition contains polysilazane and a photoacid producing agent. Namely, by adding a photoacid producing agent to polysilazane and then irradiating the polysilazane with light according to a pattern, the polysilazane is decomposed, and a patterned polysilazane film can be obtained by successive developing. The patterned polysilazane film can be directly used as a photoresist. This photoresist is a positive type and has high resolution and higher resistance against oxygen plasma compared to an organic resist. Especially, since the polysilazane film has high resistance against oxygen plasma, it can be used as an alternative material for a silicon-containing resist in a two-layer resist method.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

applicant's

but
its pub. date
is after

PCT 371 date.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-181069**

(43)Date of publication of application : **30.06.2000**

| | |
|-------------|-------------|
| (51)Int.Cl. | G03F 7/075 |
| | C08K 5/14 |
| | C08L 83/16 |
| | G03F 7/004 |
| | G03F 7/039 |
| | H01L 21/027 |

(21)Application number : **11-283106**

(71)Applicant : **TONEN CORP**

(22)Date of filing : **04.10.1999**

(72)Inventor : **NAGAHARA TATSURO
MATSUO HIDEKI
AOKI TOMOKO
YAMADA KAZUHIRO**

(30)Priority

Priority number : **10282697** Priority date : **05.10.1998** Priority country : **JP**

(54) PHOTSENSITIVE POLYSILAZANE COMPOSITION AND FORMING METHOD OF PATTERNED POLYSILAZANE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive polysilazane composition which can form a film, especially which enables micropatterning process with light and which can be used as a positive resist by incorporating polysilazane and a photoacid producing agent.

SOLUTION: This photosensitive polysilazane composition contains polysilazane and a photoacid producing agent. Namely, by adding a photoacid producing agent to polysilazane and then irradiating the polysilazane with light according to a pattern, the polysilazane is decomposed, and a patterned polysilazane film can be obtained by successive developing. The patterned polysilazane film can be directly used as a photoresist. This photoresist is a positive type and has high resolution and higher resistance against oxygen plasma compared to an organic resist. Especially, since the polysilazane film has high resistance against oxygen plasma, it can be used as an alternative material for a silicon-containing resist in a two-layer resist method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent.

[Claim 2] The formation method of the patternized polysilazane film which changes including the process which forms the paint film of the photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent, the process which irradiates light in the shape of a pattern at the aforementioned paint film, and the process which carries out dissolution removal of the portion by which the aforementioned paint film was irradiated.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-181069

(P2000-181069A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|--------------|
| G 0 3 F 7/075 | 5 1 1 | G 0 3 F 7/075 | 5 1 1 |
| C 0 8 K 5/14 | | C 0 8 K 5/14 | |
| C 0 8 L 83/16 | | C 0 8 L 83/16 | |
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 3 | G 0 3 F 7/004 | 5 0 3 Z |
| 7/039 | | 7/039 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平11-283106

(22) 出願日 平成11年10月4日 (1999.10.4)

(31) 優先権主張番号 特願平10-282697

(32) 優先日 平成10年10月5日 (1998.10.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比寿
プライムスクエアタワー

(72) 発明者 長原 達郎

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 松尾 英樹

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性ポリシラザン組成物及びパターン化されたポリシラザン膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ポジ型レジストとして使用することができる
感光性ポリシラザン組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリシラザン、特にポリメチルシラザン
又はポリフェニルシラザンと光酸発生剤とを含む感光性
ポリシラザン組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物。

【請求項2】 ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性ポリシラザン組成物、特に光による微細パターンニング加工が可能な膜を形成しうる光分解性ポリシラザン組成物、並びにこのような組成物を用いてパターン化されたポリシラザン膜及び絶縁膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの製作工程にフォトレジストが用いられることは周知である。フォトレジストには、光照射により現像液に溶けにくくなるネガ型と、逆に光照射により現像液に溶けやすくなるポジ型とがある。このようなフォトレジストには多くの高度な特性が要求されている。特に、微細化の一途をたどっている半導体デバイスの加工は、それに用いられるフォトレジストにも高い解像度を要求している。一般に、ネガ型に比べてポジ型の方が高い解像度を達成することができる。また、半導体デバイスの微細パターンニング加工にはドライエッチング法が用いられることが多く、フォトレジストには酸素プラズマに耐えること（耐酸素プラズマ性）も要求される。フォトレジスト材料としては、一般にアクリル系ポリマーをはじめ多種多様な有機材料が用いられている。フォトレジストは、パターンニング加工（エッチング処理）の完了後に酸素プラズマによるアッシング（灰化処理）及び／または適当な溶媒によって除去される。

【0003】一方、半導体デバイスや液晶表示装置の製作においては、層間絶縁膜をはじめ様々な要素がパターンニング加工されている。このような要素は、一般に半導体デバイス等の製造工程（例えば、CVDによる配線蒸着工程）において400℃を超える高温に晒される。従って、有機材料では耐熱性が不十分であり、無機材料の使用が望まれる。特に、パターン化されたシリカ系セラミックス膜は、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性、等にも優れた被膜として半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板、等に有用であることが知られている。例えば、特開平5-83737号公報に、基板上にポリシラザンを含む塗布液を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に酸化雰囲気下で紫外線をパターン状に照射して紫外線露光部分を硬化させた後、紫外線未露光部分を除去することによりセラミックス膜パターンを形成する方法が記載されている。上記のセラミックス膜

パターンは、光照射部分が硬化して残留するのでネガ型のフォトレジストであるとは見ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、半導体デバイス等の加工は微細化の一途をたどっている。このため、レジストのタイプとしては解像度の高いポジ型であって耐酸素プラズマ性の高い材料が望まれる。また、パターンニングした被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、上記の微細化に伴う要件の他、層間絶縁膜として要求される高耐熱性、低誘電率、透明性、等にも優れた材料が望まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、ポリシラザンに光酸発生剤を添加すると、意外にも光の照射によりポリシラザンが分解し、その後の現像により光照射部分が除去されてパターン化されたポリシラザン膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明によると、

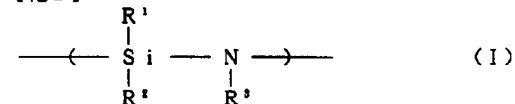
〔1〕ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物、及び

〔2〕ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法が提供される。本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

〔3〕前記ポリシラザンが主として下記一般式（I）：

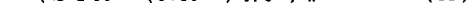
【0007】

【化1】



【0008】（上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。）で表される骨格を含む数平均分子量100～50,000のポリシラザン又はその変性物であることを特徴とする、〔1〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔4〕前記ポリシラザンが主として下記一般式（II）：



（上式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、ここでnは任意の整数である。）で表される骨格を含む数平均分子量100～10

0, 000のポリシラザンであることを特徴とする、

〔1〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔5〕前記式(II)中、 R^4 がメチル基又はフェニル基であり且つ R^5 が水素であることを特徴とする、〔4〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔6〕前記ポリシラザンの変性物が、主たる繰返し単位として $-(R\text{SiN}_3)-$ 、 $-(R\text{SiN}_2O)-$ 、 $-(R\text{SiNO}_2)-$ 及び $-(R\text{SiO}_3)-$ 〔式中、 R はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である〕を含む数平均分子量300~100, 000のポリオルガノシロキサザンであることを特徴とする、〔3〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

【0009】〔7〕前記光酸発生剤が過酸化物であることを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕~〔6〕項のいずれか一項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔8〕前記過酸化物が α -ブチルペルオキシベンゼン、3, 3', 4, 4'-テトラ(α -ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、または α , α' -ビス(α -ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンであることを特徴とする、〔7〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔9〕さらに増感色素を含むことを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕~〔8〕項のいずれか一項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔10〕前記増感色素がクマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体並びにチオピリリウム塩の中から選ばれたことを特徴とする、〔9〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔11〕さらに酸化触媒を含むことを特徴とする、

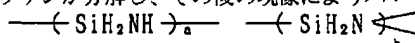
〔9〕又は〔10〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔12〕前記酸化触媒がプロピオン酸パラジウムであることを特徴とする、〔11〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

【0010】〔13〕前記溶解除去工程を弱アルカリ水溶液を用いて行うことを特徴とする、〔2〕項に記載の方法。

〔14〕〔2〕項に記載の方法により形成されたパターン化されたポリシラザン膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法。

【0011】本発明によると、ポリシラザンに光酸発生剤を添加することにより、光をパターン状に照射することによりポリシラザンが分解し、その後の現像によりパ*



【0016】の化学式で表わすことができる。ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を以下に示す。

*ターン化されたポリシラザン膜が得られる。パターン化されたポリシラザン膜は、そのままフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも有機材料系のレジストよりも耐酸素プラズマ性が高くなる。特に、本発明によるポリシラザン膜は、耐酸素プラズマ性が高いため、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。また、本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を長時間放置又は焼成することにより、層間絶縁膜として好適な高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたパターン化されたシリカ系セラミックス被膜が得られる。

【0012】本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を含めることにより、高圧水銀灯などの安価な光源を用いたポジ型パターニングが可能となる。さらに、増感色素を含む本発明の組成物に酸化触媒を含めることにより、パターニング後の被膜焼成時に当該増感色素を分解させることができ、液晶表示装置などの層間絶縁膜として有用な透明なシリカ系セラミックス被膜が得られる。また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れたパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを製作することができる。

【0013】以下、本発明について詳しく説明する。本発明で用いるポリシラザンは、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。用いるポリシラザンには、鎖状、環状又は架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。

【0014】用いるポリシラザンの代表例としては下記のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。得られる膜の硬度や緻密性の点からはペルヒドロポリシラザンが好ましく、可撓性の点ではオルガノポリシラザンが好ましい。これらポリシラザンの選択は、当業者であれば用途に合わせて適宜行うことができる。上記一般式(I)で R^1 、 R^2 及び R^3 に水素原子を有するものは、ペルヒドロポリシラザンであり、その製造法は、例えば特公昭63-16325号公報、D. SeyfertsらCommunication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983. に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、

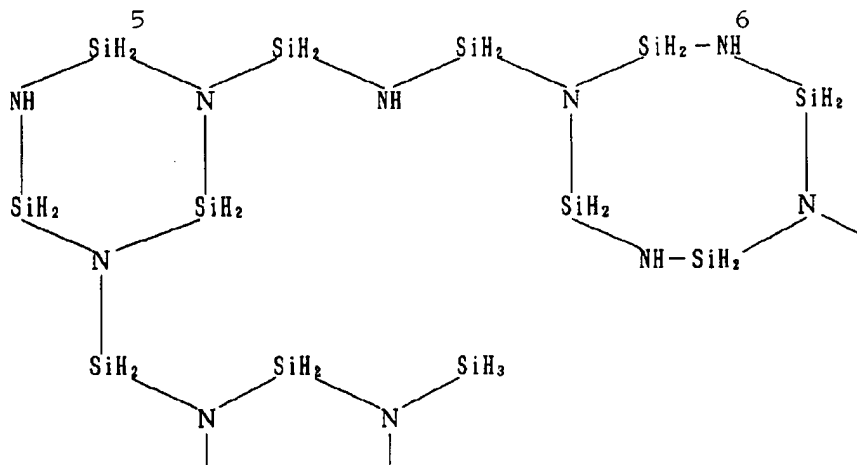
【0015】

〔化2〕

$\text{---}(\text{SiH}_3)_c\text{---}$ 。(a + b + c = 1)

※【0017】

※50 【化3】

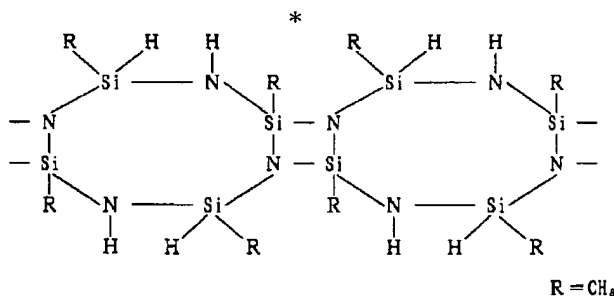


【0018】一般式(I)で R^1 及び R^2 に水素原子、 R^3 にメチル基を有するポリシラザンの製造方法は、D. SeyferthらPolym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)に報告されている。この方法により得られるポリシラザンは、繰り返し単位が $-(SiH_2NCH_3)-$ の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。一般式(I)で R^1 及び R^3 に水素原子、 R^2 に有機基を有するポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの製造法は、D. SeyferthらPolym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)、特開昭61-89230号公報、同62-156135号公報に報告されている。これらの方法により得られるポリシラザンには、 $-(R^2SiHNH)-$ を繰り返し単位として、主として重合度が3~5の環状構造を有するものや $(R^3SiHNH)_x[(R^2SiH)_{1.5}N]_{1-x}$ ($0.4 < x < 1$)の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものがある。

*【0019】一般式(I)で R^1 に水素原子、 R^2 及び R^3 に有機基を有するポリシラザン、また R^1 及び R^2 に有機基、 R^3 に水素原子を有するものは、 $-(R^1R^2SiNR^3)-$ を繰り返し単位として、主に重合度が3~5の環状構造を有している。用いるポリシラザンは、上記一般式(I)で表わされる単位からなる主骨格を有するが、一般式(I)で表わされる単位は、上記にも明らかなように環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このような環状化がされない場合には、主骨格の末端は R^1 、 R^2 、 R^3 と同様の基又は水素であることができる。ポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの中には、D. SeyferthらCommunication of Am. Cer. Soc., C-132, July 1984. が報告されている様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を下記に示す。

【0020】

【化4】



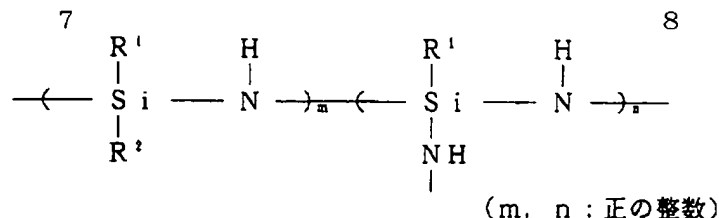
$R = CH_3$

【0021】また、特開昭49-69717号公報に報告されている様な R^1SiX_3 (X :ハロゲン)のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザン($R^1Si(NH)_x$)、あるいは R^1SiX_3 及び R^2SiX_2 の共アンモニア分解によって得られる下※

※記の構造を有するポリシラザンも出発材料として用いることができる。

【0022】

【化5】

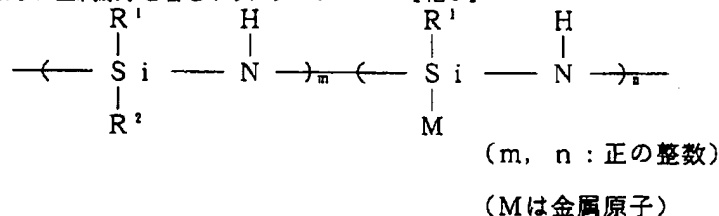


【0023】また、ポリシラザン変性物として、例えば下記の構造(式中、側鎖の金属原子であるMは架橋をなしていてもよい)のように金属原子を含むポリメタロシ*

*ラザンも出発材料として用いることができる。

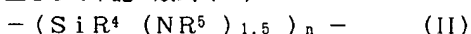
【0024】

【化6】



【0025】その他、特開昭62-195024号公報に報告されているような繰返し単位が $(\text{SiH}_2)_n(\text{NH})_m$ 及び $(\text{SiH}_2)_r\text{O}$ (これら式中、n、m、rはそれぞれ1、2又は3である)で表されるポリシロキサザン、特開平2-84437号公報に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭63-81122号、同63-191832号、特開平2-77427号公報に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造するポリメタロシラザン、特開平1-138108号、同1-138107号、同1-203429号、同1-203430号、同4-63833号、同3-320167号公報に報告されているような分子量を増加させたり(上記公報の前4者)、耐加水分解性を向上させた(後2者)、無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平2-175726号、同5-86200号、同5-331293号、同3-31326号公報に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合ポリシラザン、特開平5-238827号、同6-122852号、同6-299188号、同6-306329号、同6-240208号、同7-196986号公報に報告されているようなポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒化合物を付加又は添加したプラスチックやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

【0026】本発明において特に好適なポリシラザンは主として下記一般式(II)：



(上式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又※50

※はアルコキシ基を表し、ここでnは任意の整数である。)で表される骨格を含む数平均分子量100~1000、好ましくは300~10000のポリシラザンである。最も好適なポリシラザンは、式(II)中、 R^4 がメチル基であり且つ R^5 が水素であるポリメチルシラザン又は、式(II)中、 R^4 がフェニル基であり且つ R^5 が水素であるポリフェニルシラザンである。このようなポリシラザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリスにおいて、出発原料に R^4SiCl_3 を使用することにより容易に得られる。すなわち、ポリメチルシラザンは CH_3SiCl_3 から、ポリフェニルシラザンは $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ から、それぞれ得られる。ポリシラザンを合成する際のアンモノリスについては、例えば本出願人による特公昭63-16325号公報を参照されたい。

【0027】本発明において好適なポリシラザン変性物として、主たる繰返し単位として $-(\text{RSiN}_3)-$ 、 $-(\text{RSiN}_2\text{O})-$ 、 $-(\text{RSiNO}_2)-$ 及び $-(\text{RSiO}_3)-$ [式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である]を含む数平均分子量300~10000のポリオルガノシロキサザンが挙げられる。このようなポリオルガノシロキサザンは、一般式 $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ [式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基であり、Xはハロゲン原子であり、そしてnは1又は2である]で示される有機ハロシランを、アンモニア及び水と反応させることにより製造することができる。このようなポリオルガノシロキサザンは、高温で処理した場合でも低い誘電率を示す焼成膜を得ることができるので、特に層間絶縁膜の前駆体として有用である。また、ポリオルガノシロキサザンの場合、主鎖に含まれる酸素含有量を変化させることにより焼成膜の比誘電率を制御でき、所望の比誘電率を容易に

得ることができるという利点もある。このようなポリオルガノシロキサザン及びその製造方法の詳細については、本出願人による特願平10-528633号明細書を参照されたい。

【0028】本発明による感光性ポリシラザン組成物は光酸発生剤を含む。光酸発生剤は、その固有の感光波長域にある光の照射により直接的に又は、増感色素を使用する場合にはその増感色素が励起される波長域にある光の照射により間接的に、励起状態にされる。励起状態となった光酸発生剤によりポリシラザンのSi-N結合が開裂し、ダングリングボンドの状態を経て雰囲気中の水分との反応することによりシラノール(Si-OH)結合が生成するものと考えられる。シラノールは後述の現像液に可溶であるため、感光性ポリシラザン組成物の塗膜の光照射部分のみが溶解除去され、ポジ型のパターンニングが達成される。

【0029】当該光酸発生剤は過酸化物であることができる。過酸化物系の光酸発生剤の具体例として、3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1, 1-ビス(tert-ヘキシルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(tert-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサノール、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ジ-tert-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサノール、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロドデカン、2, 2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、n-ブチル 4, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-tert-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert-ヘキシルヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサノール、tert-ブチルクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、イソブチリルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシ

ジカーボネート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート、 α , α' -ビス(ネオデカノイルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、tert-ブチルペルオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサノール、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ヘキシルペルオキシイソブチルモノカーボネート、tert-ブチルペルオキシマレイン酸、tert-ブチルペルオキシ 3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-(m-トルオイルペルオキシ)ヘキサノール、tert-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、tert-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサノール、tert-ブチルペルオキシアセテート、tert-ブチルペルオキシ-m-トルオイルベンゾエート、ビス(tert-ブチルペルオキシ)イソフタレート、tert-ブチルペルオキシアリルモノカーボネート、tert-ブチルトリメチルシリルペルオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、1, 3-ジ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゼン、等が挙げられる。

【0030】当該光酸発生剤は、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル又はニトロベンジルエステルであることもできる。ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル系の光酸発生剤の具体例として、1, 2-ナフトキノ- (2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノ- (2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソナフタレン-1-スルホン酸との(モノ〜トリ)エステル、2, 3, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソナフタレン-1-スルホン酸との(モノ〜トリ)エステル、等が挙げられる。ニトロベンジルエステル系の光酸発生剤の具体例として、ニトロベンジルトシレート、ジニトロ

ベンジルトリシレート、ニトロベンジルクロライド、ジニトロベンジルクロライド、ニトロベンジルブロミド、ジニトロベンジルブロミド、ニトロベンジルアセテート、ジニトロベンジルアセテート、ニトロベンジルトリクロアセテート、ニトロベンジルトリフルオロアセテート、等が挙げられる。その他の光酸発生剤としてベンゾイントシレートも有用である。必要に応じてこれらの光酸発生剤を組み合わせることもできる。

【0031】本発明による感光性ポリシラザン組成物は、上記光酸発生剤を、その種類及び用途に応じ、一般にポリシラザン重量に対して0.05～50重量%の量で含有する。光酸発生剤の含有量が0.05重量%よりも少ないと、分解反応速度が極めて遅くなり、反対に50重量%よりも多くなると、ポリシラザン由来の特徴である緻密な膜が得難くなる。光酸発生剤は、ポリシラザン重量に対して0.1～20重量%、より好ましくは1～20重量%の量で含まれることが好ましい。

【0032】本発明による感光性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光酸発生剤を添加することにより行われる。光酸発生剤を均一に混合することが好ましく、そのためにはポリシラザンと光酸発生剤を十分に攪拌しながら混合することや、それぞれを後述の溶剤に溶かして希釈してから混合することが望ましい。特に、混合に際して光酸発生剤が固体である場合には、これを溶剤に溶かしてから混合することが好ましい。添加時の温度や圧力に特に制限はなく、室温、大気圧下で添加を行うことができる。但し、光酸発生剤が励起されないよう、その添加時から後述の現像工程に至るまでは、使用する光酸発生剤の感光波長を含まない環境下、好ましくは暗所、で作業することが望ましい。

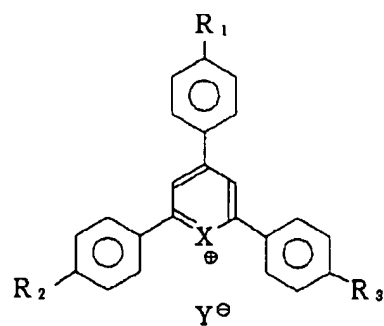
【0033】本発明による感光性ポリシラザン組成物に増感色素を混合すると有利な場合がある。光酸発生剤によっては、例えば3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンのように、それ自体が励起される波長域が約330nmより短いものがある。光照射を、KrF系(248nm)、ArF系(193nm)、等のエキシマレーザーを使用して行う場合には、光酸発生剤が直接励起されるので増感色素

は必要がない。しかしながら、高圧水銀灯(360～430nm)などの安価な光源を用いる場合には、当該波長域で励起される増感色素を組み合わせることにより間接的に光酸発生剤を励起させることができる。このように、増感色素を組み合わせることにより、本発明の感光性ポリシラザン組成物は常用の安価な光源を用いたパターンニングが可能となる。

【0034】本発明の感光性ポリシラザン組成物に使用することができる増感色素として、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、チオピリリウム塩、等、具体的には、p-ビス(o-メチルスチリル)ベンゼン、7-ジメチルアミノ-4-メチルキノロン-2、7-アミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ピリジルメチルヨージド、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-メチルキノリジノ<9, 9a, 1-gh>クマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロキノリジノ<9, 9a, 1-gh>クマリン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシキノリジノ<9, 9a, 1-gh>クマリン、3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、N-メチル-4-トリフルオロメチルピペリジノ<3, 2-g>クマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ベンゾチアゾリルエチルヨージド、3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、並びに下式で表されるピリリウム塩及びチオピリリウム塩が挙げられる。

【0035】

【化7】



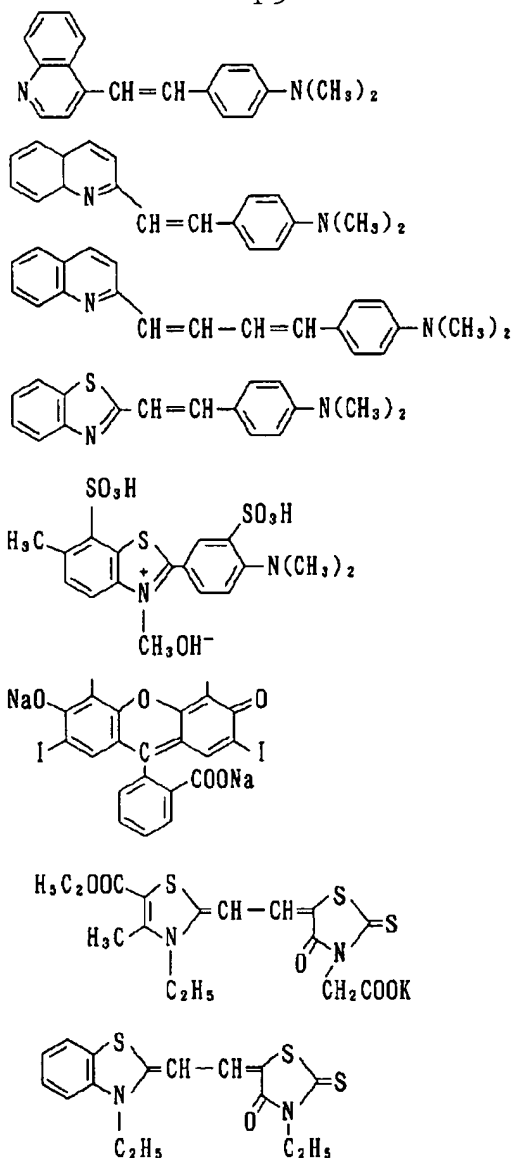
| X | R ₁ | R ₂ | R ₃ | Y |
|---|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | | |
| S | OC ₄ H ₉ | H | H | BF ₄ |
| S | OC ₄ H ₉ | H | H | BF ₄ |
| S | OC ₄ H ₉ | OCH ₃ | OCH ₃ | BF ₄ |
| S | H | OCH ₃ | OCH ₃ | BF ₄ |
| S | N(CH ₃) ₂ | H | H | C10 ₂ |
| O | OC ₄ H ₉ | H | H | SbF ₆ |

【0036】さらに別の増感色素の具体例として以下の化合物が挙げられる。

【0037】

【化8】

15



16

となく使用する場合には、焼成後の被膜が可視光に対して透明であることが必要な場合もある。このような場合でも、本発明の組成物に含まれる光酸発生剤が被膜焼成時に増感色素を分解して被膜を透明化することが可能である。さらに、光反応には直接関与しないが、被膜焼成時に増感色素を分解せしめる酸化触媒を本発明の組成物に別途添加することにより、一層透明な被膜を得ることができる。このような酸化触媒の例として、プロピオン酸パラジウム、酢酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等が挙げられる。酸化触媒を添加する場合、本発明による感光性ポリシラザン組成物中、ポリシラザン重量に対して一般に0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の量で含有させればよい。また、このような酸化触媒を添加することにより、不要な色素を分解し脱色する他、ポリシラザンのセラミックス化を促進することもできる。

【0040】本発明の別の態様として、上記の感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスの作製に適したポリシラザン組成物を得ることができる。本発明による顔料を含有する感光性ポリシラザン組成物から得られるカラーフィルターやブラックマトリックスは、顔料がシリカ系セラミックス中に分散されているため、酸素が遮断され耐熱性（高温での耐酸化性）に優れると共に、顔料自体が導電性であってもカラーフィルターやブラックマトリックスとしては絶縁体となる。また、シリカ系セラミックス膜はアクリルやポリイミドといった一般的な有機膜と比べて硬度が高いため、カラーフィルターやブラックマトリックスの表面での作業性（膜の堆積、配線付け、ボンディング作業）が良好となり、歩留りを高めることができる。さらに、加熱時にセラミックス膜から発生する脱ガス量も一般的な有機膜から発生する脱ガス量よりも非常に少なくなる。

【0041】本発明の感光性ポリシラザン組成物に添加することができる顔料の例として、グラファイト、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄、銅クロム系ブラック、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック、等が挙げられる。顔料添加量は、一般にポリシラザン重量に対して0.05~1000重量%、好ましくは10~500重量%である。顔料を使用する場合、本発明による顔料を添加した感光性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光酸発生剤及び／又は上記増感色素及び／又は上記酸化触媒並びに顔料を添加することにより行われる。添加順序は特に問題ではないが、両者を均一に混合することが好ましく、そのためには添加時に十分に攪拌しながら混合することや、光酸発生剤及び／又は上記増感色素及び／又は上記酸化触媒を後述の溶剤に溶かし又は分散させて希釈してから混合

【0038】特に好適な増感色素は、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン及び7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリンである。増感色素を組み合わせる場合、本発明による感光性ポリシラザン組成物中、上記増感色素を、ポリシラザン重量に対して一般に0.05~50重量%、好ましくは1~20重量%の量で含有させればよい。

【0039】本発明による感光性ポリシラザン組成物に増感色素を混合した場合には、得られる被膜が着色することがある。当該組成物をフォトレジストとして使用する場合には、所望のパターニング加工の終了後に当該レジストを除去するので、レジストの着色が問題となることはほとんどない。しかしながら、本発明の組成物を用いてパターニングされた層間絶縁膜を製作する場合など、増感色素を含む被膜をパターニング後に除去するこ

することが望ましい。

【0042】溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジペンテン；*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-ノナン、*i*-ノナン、*n*-デカン、*i*-デカン、等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；*p*-メンタン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、等のエーテル類；メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、ステアリン酸ブチル、等のエステル類、等を使用することが好ましい。これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。

【0043】溶剤の使用量（割合）は、後に採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また用いるポリシラザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるので、適宜、自由に混合することができる。しかしながら、ポリシラザンの安定性や製造効率を考慮し、ポリシラザン濃度は0.1～50重量%、より好適には0.1～40重量%とすることが好ましい。

【0044】また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に、必要に応じて適当な充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む）、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量はポリシラザン1重量部に対し、0.05重量部～10重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2重量部～3重量部の範囲である。本発明の感光性ポリシラザン組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてもよい。

【0045】本発明によると、上記感光性ポリシラザン組成物を用いてパターン化されたシリカ系セラミックス膜を形成する方法も提供される。すなわち、本発明の方法は、ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る。

【0046】本発明による感光性ポリシラザン組成物の塗膜の形成は、一般的な塗布方法、即ち、浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り、スピンコート、等の方法を採用し、シリコン基板、ガラス基板、等の適当な基板上で行うことができる。また、基材がフィルムである場合にはグラビア塗布も可能である。所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることもできる。塗膜は必要に応じて1回又は2回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができる。所望の膜厚は用途により異なるが、例えば、フォトレジストの場合には0.05～2μm、層間絶縁膜の場合には0.5～4μm、カラーフィルターやブラックマトリックスの場合には0.3～3μm、等が目安となる。

【0047】本発明の感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成した後、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、該塗膜をプリベーク（加熱処理）することが好ましい。プリベーク工程は、一般に40～200℃、好ましくは60～120℃の温度で、ホットプレートによる場合には10～180秒間、好ましくは30～90秒間、クリーンオープンによる場合には1～30分間、好ましくは5～15分間、実施することができる。

【0048】本発明の感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成し、必要に応じてプリベーク処理した後、該塗膜に光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザー、等を使用することができる。照射光としては半導体のような超微細加工を除き、360～430nmの光（高圧水銀灯）を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には430nmの光を使用することが多い。このような場合に本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。照射光のエネルギーは、光源や所期の膜厚にもよるが、一般に5～4000mj/cm²、好ましくは10～2000mj/cm²とする。このエネルギーが5mj/cm²よりも低いとポリシラザンが十分に分解せず、反対に4000mj/cm²よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

【0049】パターン状に照射するためには一般的なフォトマスクを使用すればよく、そのようなフォトマスクについては当業者であれば周知である。照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気（大気中）や窒素雰囲気とすればよいが、ポリシラザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0050】パターン状に照射を受けた感光性ポリシラザン組成物の露光部分では、ポリシラザンのSi-N結合が開裂し、ダングリングボンドの状態を経て雰囲気中の水分との反応することによりシラノール（Si-OH）結合が生成し、ポリシラザンが分解する。このシラ

ノール結合の生成を促進するために、露光後のポリシラザン組成物に水、好ましくは純水を接触させてもよい。照射後の塗膜を現像することにより、感光性ポリシラザン組成物の露光部分が除去され、未露光部分が基板上に残留してパターン（ポジ型）が形成される。残留するポリシラザンは後述の現像液にはほとんど膨潤しないので、照射光のパターンと分解除去されるポリシラザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度（解像度）が得られる。

【0051】感光性ポリシラザン組成物の露光部分の除去、すなわち現像に際しては、現像液としてアルカリ水溶液を使用することができる。このようなアルカリ水溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等の水溶液が挙げられる。本発明における現像では、業界標準のアルカリ現像液である約2%のTMAH水溶液を使用すると便利である。現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に0.1～5分、好ましくは0.5～3分である。また、現像処理温度は、一般に20～50℃、好ましくは20～30℃である。

【0052】現像により、感光性ポリシラザン組成物の露光部分が除去され、パターニングが完了する。パターン化されたポリシラザン膜は、そのまま化学耐性の強いフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも耐ドライエッチング性の高いフォトレジストとなる。特に、本発明によるフォトレジストは、耐酸素プラズマ性が高いので、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。本発明によるフォトレジストを保護膜として下層又は基板をエッチングした後、用済みとなったフォトレジストを除去する。本発明のフォトレジストの除去には、上述のポリシラザン溶剤を使用してポリシラザンを溶解除去すればよい。

【0053】本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を層間絶縁膜等として残留させて使用する場合には、長時間放置又は焼成することにより、高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたシリカ系セラミックス被膜に転化させればよい。現像後のポリシラザン膜を放置する場合、一般に周囲雰囲気（大気中、室温）において長時間、例えば、1日以上、放置すればよい。また、焼成する場合には、焼成温度は、用いるポリシラザンの種類や基板、電子部品、等の耐熱性にもよるが、一般に50～1000℃、好ましくは100～1000℃、より好ましくは150℃～450℃とする。焼成時間は、一般に5分以上、好ましくは10分以上とする。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、ポリシラザンの酸化を促進するために酸素含有量及び／又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。このようにして得られたシリカ系セラミックス被膜は、誘電率

5以下、場合によっては誘電率3.3以下、抵抗率 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を示すことができる。

【0054】本発明によると、ポリシラザンを直接フォトリソグラフィー工程でパターニングできるので、絶縁膜などのセラミックス膜のパターニング工程で従来のフォトレジストが不要となり、工程の簡略化が図られる。すなわち、従来法では、図1に示したように、（1）基板上に絶縁膜を形成するための塗布／焼成工程、（2）絶縁膜上にレジストを形成するための塗布／プリベーク工程、（3）フォトリソマスクを介してパターン状に露光するマスク合わせ／露光工程、（4）レジストの現像／ポストベーク工程、（5）絶縁膜のエッチング工程及び（6）レジストアッシング工程を要するが、本発明によると、図2に示したように、（1）ポリシラザンを塗布する工程、（2）フォトリソマスクを介してパターン状に露光するマスク合わせ／露光工程、（3）現像工程及び（4）焼成工程を必要とするのみであり、レジスト塗布／プリベーク工程及びレジストアッシング工程を省くことができ、非常に有利である。

【0055】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに説明する。

実施例1

ポリフェニルシラザンの20%酢酸ブチル溶液に光酸発生剤 α -ブチルペルオキシベンゾエートをポリフェニルシラザンに対して15重量%添加した。この溶液をシリコンウェハーにスピンコート（回転数1500rpm）し、塗膜を形成させた。この塗膜を70℃で20分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトリソマスクを介して波長248nmのKrFエキシマレーザー光を $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の2%水溶液（現像液）に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトリソマスクに由来するパターンが形成された。パターニングの精度は $0.75 \mu\text{m}$ 以上であった。パターニング後の塗膜を、さらに乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、ホットプレートにより大気雰囲気中、170℃で10分間加熱処理した。加熱処理後の塗膜の膜厚は $0.45 \mu\text{m}$ であった。このパターニングされた塗膜を有するシリコンウェハーをアッシャー（酸素プラズマ灰化装置）に入れ、500ミリトル（約66.6Pa）で500W、13.56MHzの高周波電力を投入し、酸素プラズマに10分間晒した。その後、シリコンウェハーを取り出して塗膜の膜厚を測定したところ $0.43 \mu\text{m}$ であり、約96%の残存率を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシラザンがフォトレジストとして有用であることを示すものである。

【0056】実施例2

ポリメチルシラザンの15%酢酸シクロヘキシル溶液に

21

光酸発生剤3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン(ポリメチルシラザンに対して5重量%添加した。この溶液をシリコンウェハーにスピンコート(回転数1500rpm)し、塗膜を形成させた。この塗膜を70℃で20分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して波長248nmのKrFエキシマレーザー光を100mJ/cm²照射した。照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液(現像液)に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニングの精度は0.75μm以上であった。パターンニング後の塗膜を、さらに乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、ホットプレートにより大気雰囲気中、170℃で10分間加熱処理した。加熱処理後の塗膜の膜厚は0.51μmであった。このパターンニングされた塗膜を有するシリコンウェハーをアッシャーに入れ、500ミリトル(約66.6Pa)で500W、13.56MHzの高周波電力を投入し、酸素プラズマに10分間晒した。その後、シリコンウェハーを取り出し

塗膜の膜厚を測定したところ0.48μmであり、約94%の残存率を示した。このことは、本発明による感光性ポリメチルシラザンがフォトレジストとして有用であることを示すものである。

【0057】比較例

アクリル系のポジレジスト(TOK社製:OFPR-800)をシリコンウェハーに塗布し、約2μmの塗膜を形成させた。この膜をホットプレートにより大気雰囲気中、140℃で20分間加熱処理した。このレジスト膜を実施例1と同様にアッシャー内で酸素プラズマに晒したところ、膜はすべて消滅した。

【0058】実施例3

ポリメチルシラザンの15%酢酸シクロヘキシル溶液に光酸発生剤3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン(ポリメチルシラザンに対して5重量%添加し、さらに増感色素7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロエチルキノリンをポリメチルシラザンに対して10重量%添加した。この溶液をシリコンウェハーにスピンコート(回転数1500rpm)し、塗膜を形成させた。この塗膜を50℃で10分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を50mJ/cm²照射した。照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液(現像液)に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニング後の塗膜をホットプレートにより150℃で3分間予備焼成した後、300℃のクリーンオープン内で1時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は0.50μmであった。焼成膜は、抵抗率5×10¹⁴Ωcm及び誘電率3.

22

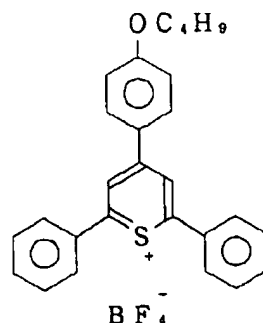
0を示した。また、焼成膜の透過率は、500nmで99.9%、400nmで99.1%を示した。このことは、本発明による感光性ポリメチルシラザンが、高絶縁性、低誘電率、透明性に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

【0059】実施例4

ポリフェニルシラザンの40%ジブチルエーテル溶液に光酸発生剤α, α'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンをポリフェニルシラザンに対して10重量%添加し、さらに下式の増感色素チオピリリウム塩をポリフェニルシラザンに対して5重量%添加した。

【0060】

【化9】



【0061】この溶液をシリコンウェハーにスピンコート(回転数1500rpm)し、塗膜を形成させた。この塗膜を70℃で20分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を50mJ/cm²照射した。照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液(現像液)に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニング後の塗膜をホットプレートにより150℃で3分間予備焼成した後、400℃の焼成炉内で1時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は2.5μmであった。焼成膜は、抵抗率7×10¹⁴Ωcm及び誘電率2.9を示した。また、焼成膜の透過率は、500nmで99%、400nmで96%を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシラザンが、高絶縁性、低誘電率、透明性に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

【0062】実施例5

ポリフェニルシロキサザン(酸素含有率はSiに対して10原子%)の15%ジブチルエーテル溶液に光酸発生剤α, α'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンをポリフェニルシロキサザンに対して10重量%添加し、さらに増感色素チオピリリウム塩を5重量%添加した。この溶液をシリコンウェハーにスピンコート(回転数1500rpm)し、塗膜を形成させた。この塗膜を80℃で3分間温風乾燥した後、所定のパタ

ーンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を50mJ/cm²照射した。照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液（現像液）に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニング後の塗膜をホットプレートにより170℃で5分間予備焼成した後、400℃の焼成炉内で1時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は0.35μmであった。焼成膜は、抵抗率 5×10^{14} Ω・cm及び誘電率2.7を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシロキサザンが、高絶縁性、低誘電率に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

【0063】実施例6

ポリメチルシラザンの20%PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）溶液に、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソナフタレン-1-スルホン酸との（モノ、ジ、トリ混合）エステルをポリメチルシラザンに対して5重量%混合した。この溶液をシリコンウェハーにスピコート（3000rpm）し、塗膜を形成した。この塗膜を90℃で1分間ホットプレート上で乾燥させ、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を40mJ照射した。照射後10分間空气中に放置した後、2.38%TMAH水溶液に1分間浸漬したところ、光照射部が溶解し、フォトマスクに由来するパターンが得られた。この膜を400℃のクリーンオープンで30分焼成した後、SEM観察を行ったところ、最小線幅0.5μmのパターンニングが確認できた。

【0064】

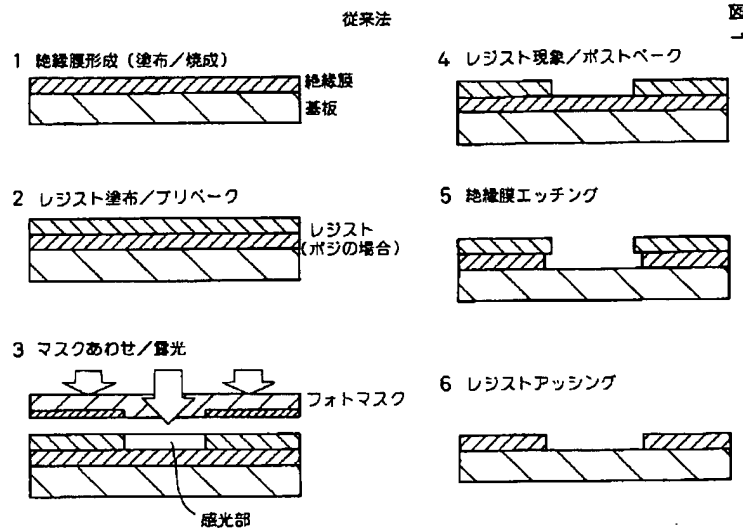
【発明の効果】本発明によると、ポリシラザンに光酸発生剤を添加することにより、光をパターン状に照射することによりポリシラザンが分解し、その後の現像によりパターン化されたポリシラザン膜が得られる。パターン化されたポリシラザン膜は、そのままフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも有機材料系のレジストよりも耐酸素プラズマ性が高くなる。特に、本発明によるポリシラザン膜は、耐酸素プラズマ性が高いため、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。また、本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を長時間放置又は焼成することにより、層間絶縁膜として好適な高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたパターン化されたシリカ系セラミックス被膜が得られる。本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を含めることにより、高圧水銀灯などの安価な光源を用いたポジ型パターンニングが可能となる。さらに、増感色素を含む本発明の組成物に酸化触媒を含めることにより、パターンニング後の被膜焼成時に当該増感色素を分解させることができ、液晶表示装置などの層間絶縁膜として有用な透明なシリカ系セラミックス被膜が得られる。また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れたパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを製作することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来法による絶縁膜のパターンニング工程を示す概略図である。

【図2】本発明によるセラミックス膜のパターンニング工程を示す概略図である。

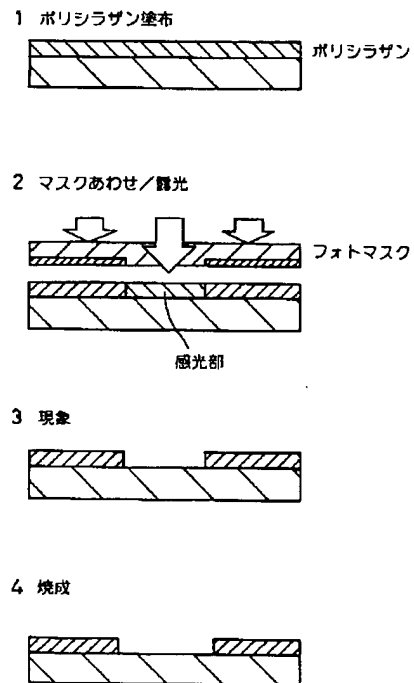
【図1】



【図2】

図 2

本発明



フロントページの続き

| (51)Int. Cl. ⁷) | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|-----------------------------------|------|-----------------------------------|------------|
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |
| (72)発明者 青木 倫子 | | (72)発明者 山田 一博 | |
| 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内 | | 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内 | |